

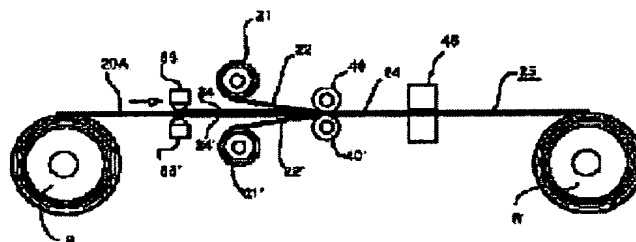
**METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE BODY FOR ELECTROCHEMICAL RECHARGEABLE ELEMENT**

**Patent number:** JP11162787  
**Publication date:** 1999-06-18  
**Inventor:** HIRATSUKA KAZUYA; KAZUHARA MANABU; IKEDA KATSU HARU; KAWASATO TAKESHI  
**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** H01G9/016; H01G9/155; H01G9/058; H01G13/00  
- **europaean:**  
**Application number:** JP19970341890 19971128  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP11162787**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To mass-produce an electrode body by joining a plurality of electrode part formation sheets being formed in a band shape onto a running metal pyroelectric sheet, forming an electrode body sheet, and punching or cutting off a plurality of electrode bodies in a specific shape from the electrode body sheet.

**SOLUTION:** One to n band-shaped electrode part formation sheets 22 that are formed in a band shape in advance are withdrawn from their winding body 21 and are supplied onto a long and wide metal sheet 20A that runs longitudinally and are joined to a sheet, thus forming an electrode body sheet 24. A partial coating layer made of a conductive adhesive should be preferably formed at a part, where the electrode part formation sheets 22 are supplied, on a metal pyroelectric sheet. The electrode body sheet 24 is treated by a cutter means and an electrode part in a specific shape and a plurality of electrode bodies with a pyroelectric lead part are punched or cut off.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162787

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 G 9/016

9/155

9/058

13/00

3 8 1

H 0 1 G 9/00

13/00

9/00

3 0 1 F

3 8 1

3 0 1 Z

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-341890

(22) 出願日

平成9年(1997)11月28日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 数原 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 池田 克治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小池 信夫

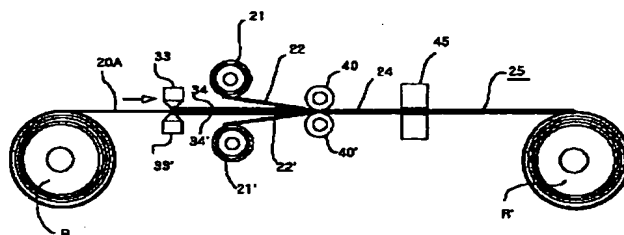
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学的蓄電素子用電極体製造法

(57) 【要約】

【課題】 大容量、高出力の電気二重層キャパシタ等に使用するのに適した、電極体を連続的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 幅広長尺の金属集電体シートを長手方向に走行せしめ、その上に複数の電極部形成シートを、集電リード部分以上の間隔で供給して接合して電極体シートを形成し、これから所定形状の電極部および集電リード部を有する電極体を複数枚打ち抜くか切り取る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 大表面積の炭素材料を主たる電極材料とする電極部が、金属集電体シート上に層状に形成され、かつ、電極部が形成されない上記金属集電体シートの部分から集電リード部を形成する電気化学的蓄電素子用の電極体の製造方法であって、幅広長尺の金属集電体シートを長手方向に走行せしめる工程、予め帯状に成形した 1, 2, ..., n 枚の電極部形成シートを、集電リード部分以上の間隔をもって、上記走行する金属集電体シート上に供給して接合し、電極体シートを形成する工程、および、上記電極体シートから、所定形状の電極部および集電リード部を有する電極体を複数枚打ち抜くか切り取る工程からなることを特徴とする電気化学的蓄電素子用電極体の製造方法。

【請求項 2】 金属集電体シート上の電極部形成シートが供給・接合される部位に、予め導電性接着剤を塗布する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 電極部形成シートを金属集電体シートに供給した後、圧延処理する請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 電極部形成シートが、 $500\text{m}^2/\text{g}$  以上の比表面積をもつ炭素材料およびポリテトラフルオロエチレンを混練成形して得られたものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 1, 2, ..., n 枚の電極部形成シートを、金属集電体シートの両面にそれぞれ供給する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大容量、高出力の電気二重層キャパシタ等に使用するのに適した、電気化学的蓄電素子用の電極体を連続的に製造する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、車載用の駆動用電源等への適用を目的とする大容量、高出力の電気二重層キャパシタが注目され、開発が進められている。

【0003】従来、このような大電流放電の用途に適する大型の電気二重層キャパシタの一つの構成として、特開平 4-154106 号、特開平 7-264715 号、特開平 7-307250 号、平 7-272986 号、特開平 8-45793 号等に記載されているように、角形構造のものが公知である。これは、図 5 (a) に示すように、通常矩形の金属集電体 20 の両側に炭素材料からなる電極層 23、23' が形成され、かつ、正極集電リード 52 を備えている、正極電極体 25 と、同様な構成の負極電極体 25' の間に、図 5 (b) のごとくにセパレータ 30 を配置し、交互に積層して集電リード 52、54 が引き出されている積層素子体 50 を形成し (図 5 (c))、集電端子および電極端子を備えた封口蓋体 6

5 の正極集電端子 75 に該正極集電リード 52 を、負極集電端子 77 に負極集電リード 54 を、それぞれ、かしめや溶接により電気的に接続し、有底の角形ケース内に收容して、電解液を含浸し、該封口蓋体を角型ケースに嵌合密閉することにより形成されるものである (図 5 (d))。

【0004】また、このような大電流放電の用途に適する大型の電気二重層キャパシタの他の構成として、特開平 4-154106 号、特開平 7-307250 号、特開平 8-45795 号等に記載されているように、円筒型構造のものが公知である。これは、一対の帯状の電極体、具体的には、金属集電体の両面に、活性炭を主成分とする電極層を形成した帯状の正極電極体と、金属集電体の両面に同じ構成の電極層を形成した帯状の負極電極体とを、帯状のセパレータと交互に積層巻回してなる巻回素子体を、有底円筒型の金属ケースに收容し、電解液を含浸させ、正極電極体および負極電極体のより引き出された集電リードを、電気絶縁性の封口蓋体に設けられた電極端子にそれぞれ接続するとともに、該封口蓋体を、金属ケースに嵌合するものである。

【0005】以上のような電気二重層キャパシタにおいて使用する電極体としては、例えば図 5 (b) の形状自体は公知であるが、従来、この電極体を連続的に大量に製造する方法は知られていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、大容量の電流を扱う、例えば角型構造または円筒型構造等の電気二重層キャパシタ等に使用するのに適した電気化学的蓄電素子用の電極体を量産する方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、大表面積の炭素材料を主たる電極材料とする電極部が、金属集電体シート上に層状に形成され、かつ、電極部が形成されない上記金属集電体シートの部分から集電リード部を形成する電気化学的蓄電素子用の電極体の製造方法であって、幅広長尺の金属集電体シートを長手方向に走行せしめる工程、予め帯状に成形した 1, 2, ..., n 枚の電極部形成シートを、集電リード部分以上の間隔をもって、上記走行する金属集電体シート上に供給して接合し、電極体シートを形成する工程、および、上記電極体シートから、所定形状の電極部および集電リード部を有する電極体を複数枚打ち抜くか切り取る工程からなることを特徴とする電気化学的蓄電素子用電極体の製造方法、が提供される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明について詳細に説明する。

【0009】図 1 ~ 図 2 は、本発明の好ましい実施の態様を示すもので、図 1 は工程の説明図、図 2 はその平面

図である。

#### 【0010】(1) 金属集電体シート

まず、金属集電体シートについて説明する。

【0011】炭素材料を主たる電極材料とする電極部が形成される金属集電体シート20Aは、幅広長尺の金属シートであって、図に示すように、巻回体から巻きだされ、長手方向に走行せしめられる。ここでRは供給ロールである。なお、R'は巻取りロールである。

【0012】金属集電体シート20Aとしては、銀、銅、アルミニウム、鉄、ステンレス鋼またはそれらの合金のごとく、電気導電性が良く、伸展性がよい金属の箔が好ましく使用される。さらに好ましくは、アルミニウム箔、銅箔、鉄箔、ステンレス箔またはそれらの合金箔であり、最も好ましくは、アルミニウム箔である。

【0013】以下、金属集電体シートが例えばアルミニウム箔である場合を例にとって説明するが、他の金属箔の場合もこれに準じて同様に扱うことができる。

【0014】本発明の金属集電体シートとして使用されるアルミニウム箔としては、JISH4160に規定されている99.00~99.85%程度のアルミニウム箔も使用できるが、より好ましくは、JISH4170に規定されている電解コンデンサー等の極材料に使用される高純度アルミニウム箔で、アルミニウム純度が99.90%以上、より好ましくは99.99%以上のものである。

【0015】金属集電体シートとして好ましいアルミニウム箔の厚みは、6~200 $\mu$ m、より好ましくは50~150 $\mu$ mのものである。

【0016】本発明においては、金属集電体シートとして幅広で長尺のものを使用するが、幅広なものほど望ましい。これらは、市販品が巻回体として入手可能である。

【0017】図に示したような金属集電体シート(以下、単に金属シートともいう)20Aは、このような幅広長尺の金属のシートであって、巻回体から巻きだされ、長手方向に走行せしめられる。

【0018】本発明においては、このように長手方向に走行する幅広長尺の金属シート20A上に、予め帯状に成形した1, 2, ..., n枚の帯状電極部形成シート22[22(1)、22(2)、..., 22(n)]を、それらの巻回体21[21(1)、21(2)、..., 21(n)]から引き出して供給し、シートに接合し、電極体シート24とする。図2では、n=4の場合を示している。nは1~20程度の整数であり、好ましくは2~10程度の整数である。

【0019】それぞれの電極部形成シートは幅Lのものであり、これを互いに集電リード部分以上の間隔Iをもつて、この走行する金属集電体シート上に供給して接合し、電極体シート24とする。

【0020】得られた電極体シート24は、図3に示す

ように、幅Lの電極部形成シート22[22(1)、22(2)、..., 22(n)]が、電極部形成シートが接合されていない、金属シートが露出している部分I、を間に挟んで配置されているものである。すなわち、電極部形成シート間の距離がIということになる。

【0021】なお、接合を十分に行うために、金属集電体シート上の、電極部形成シート22[22(1)、22(2)、..., 22(n)]が供給される部分には、あらかじめ塗布装置33[33(1)、33(2)、..., 33(n)]を配設し、導電性接着剤の部分的な塗布層34[34(1)、34(2)、..., 34(n)]を形成することが好ましい。なお、塗布装置33(1)、33(2)、..., 33(n)としては、必ずしもそれぞれが独立して設置されている必要はなく、要は図2に示したように、導電性接着剤の塗布層を、34(1)、34(2)、..., 34(n)のごとく分離して形成できるものであれば、一台の塗布装置であってもよい。

【0022】供給された電極部形成シートは導電性接着剤の層と積層するが、これを好ましくは、圧延ロール40、40'で圧延することにより、電極部形成シートを導電性接着剤の層を介して金属集電体シートに、十分密着させた電極体シート24が形成される。

【0023】なお、接着性を向上させるため、金属集電体シートの表面は、あらかじめエッチング処理等の粗面化処理(表面処理)を行うことが好ましい。

【0024】本発明においては、電極部形成シートは、金属集電体シートの両面にそれぞれ接合することが好ましいのであるが、図1に示すように、電極部形成シートを、金属集電体シートの両面にそれぞれ供給することにより、両面に電極部形成シートが接合された電極体シートが一挙に得られる。

【0025】ただし、場合によっては、装置構成の制約等があれば、次のような手段を採用してもよい。

【0026】すなわち、まず幅広長尺の金属集電体シートを長手方向に走行せしめ、電極部形成シートを、この走行する金属集電体シートの片面上に供給して接合し、片面に電極部形成シートが接合された電極体シートを形成する工程までを行い、これを巻き戻して、他の面について同様の操作を行うことにより、両面に電極部形成シートが接合された電極体シートが得られるのである。

#### 【0027】(2) 帯状電極部形成シート

本発明で使用する帯状の電極部形成シートとしては特に限定するものではなく、公知の方法、例えば米国特許3288641号、特公昭55-41015号、特開昭61-26207号により形成することができるが、より好ましくは、特公平7-105316号に記載の方法によるものである。

【0028】このような電極部形成シートは、例えば次のようにして得られる。すなわち、比表面積の大きい活性炭やポリアセンなどの炭素材料粉末（比表面積500～3500 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度）を主成分とし、これに導電性カーボンとして、カーボンブラック、グラファイトカーボンウィスカー等を、および、結合剤としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース等を加え、アルコール、水、石油、ホワイトオイル等の液体潤滑剤の存在下で混練した粘稠な混練混合物を、圧延および／または押出し加工してシート状に成型して電極部形成シートとするものである。好ましくは、このシート状成型物を、さらに一軸または多軸方向に延伸処理するものである。

【0029】電極を形成する電極部形成シートの厚みに、限定的な制限はないが、大電流を扱う場合は、20 $\mu\text{m}$ ～2.0mm、好ましくは100 $\mu\text{m}$ ～1.0mm程度が望ましい。

【0030】最終的な帯状電極部形成シートの幅Lは、目的とするキャパシタの形状に合わせて、例えば角型構造キャパシタや円筒型キャパシタの大きさに合わせて決定され、通常10～250mm、好ましくは20～100mm程度のものである。

【0031】以上のごとくして、得られた電極部形成シートは、最終的には、所望の幅のロール状の巻回体として使用時まで保管する。

【0032】（3）導電性接着剤

すでに述べたように、本発明において、電極部形成シートを、金属集電体シートに十分接合するために導電性接着剤を使用することが好ましい。

【0033】導電性接着剤は、導電性フィラーを含有する接着剤である。導電性フィラーとしては、カーボンブラック、グラファイトカーボンウィスカー等の炭素系粉、および、銀粉、銅粉、アルミニウム粉の金属粉等が使用されるが、電解液として使用される溶剤への耐溶剤性を考慮すると炭素系粉がより好ましい。

【0034】接着剤樹脂成分としては、種々の樹脂が使用可能であり、ポリ酢酸ビニル（PVA）、ポリアクリル酸エステル、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂（EVA）、アイオノマー樹脂、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンアクリロニトリルゴム（NBR）、ネオプレン（ポリクロロプレン）ゴム（CR）、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等が好ましいものとして挙げられる。

【0035】これに必要なに応じ、水等の水系溶媒または、メタノール、エタノール、IPA、ブタノール、トリクロロエチレン、DMF、エチルエーテル、アセト

ン、メチルエチルケトン、MEK、MIBK、トルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等から選ばれる一種または二種以上の溶媒を加えて溶解またはエマルジョン化させて使用する。

【0036】なお、EVA、PVA、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ロジンエステル、パラフィンワックス等比較的融点の低い樹脂の場合は、溶媒を使用せずに、熱溶融型接着剤（いわゆるホットメルト接着剤）として使用することも可能である。

【0037】導電性接着剤における配合量は、目的に応じて適宜選択されるが、通常、樹脂100重量部に対して、導電性フィラー0.05～3000重量部、溶媒0～200重量部程度である。また、接着層の厚みは、0.1～100 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0038】このような導電性接着剤を、金属集電体シートに塗布するための塗布装置33としては、種々の公知の塗布装置を採用することができる。図に示したものは、Tダイ型のものであるが、その他、スロットオリフィスコーター、ビードコーター、正回転ロールコーター、リバースロールコーター、スクイズロールコーター、ピックアップロールコーター、ダイレクトグラビアロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、エアドクターコーター、ナイフオーバーロールコーター、ロッドコーター、スクリーンコーター、さらには、スプレーノズルによるもの等種々の形式のものが可能であり、導電性接着剤の粘度、塗布温度、設置位置、所望の塗布厚み等に応じて、好ましい種類を採用すればよい。

【0039】なお、導電性接着剤を塗布してから、および／または、電極体シートを形成してから、必要に応じ、赤外線乾燥、通気バンド乾燥、通気箱型乾燥等を用い、乾燥して塗布層中の溶媒を除去することができる。

【0040】（4）電極体の形成

電極体シート24は、図2に示すカッター手段45で処理され、所定形状の電極部および集電リード部を有する電極体が複数枚打ち抜くか切り取られる。カッター手段としては特に規定するものではないが、クリアランスカット方式や接圧カット方式などが適用できる。

【0041】図4は、図5（a）に示された角型のキャパシタ用の積層素子体を形成するに適した矩形の電極体25が形成される状態である。

【0042】すなわち、図3に示す電極体シート24上の、幅Lの電極部形成シート22〔22（1）、22（2）、・・・、22（n）〕の接合されている部分から、図4に示す矩形の電極層（ $L \times L'$ ）部分が、また、幅lの炭素材料が接合されていない金属集電体シートが露出している部分から、矩形の集電リード52（ $h \times h'$ ）部分が切り出されるか打ち抜かれ、この形状の電極層と集電リードを備えた複数の電極体25が

形成されることになるのである。

【0043】なお、集電リードの切り出し方としては、図4(a)に示したものの他に、図4(b)に示したように、ある金属集電体シートの露出部分から、この露出部分を挟んで対向配置されている電極層〔25(1)および25(2)〕のための集電リードを複数切り出すようにすることも可能である。この場合は、集電リードを切り出さない金属集電体シートが露出している部分ができるが、この部分の幅 $l'$ は当然のことながら、集電リード部分以上の間隔をとる必要はなく、ほとんど零でもよい。

【0044】なお、本発明に従えば、円筒型キャパシタ用の巻回素子体を形成するに適した帯状の電極体も、同様に形成される。

【0045】巻回素子体に使用する帯状の電極体の場合は、集電リード部は複数形成することが好ましく、巻回素子体の内側の径と外側の径が異なるのに合わせて、集電リードをほぼ同じ位相から取り出し、まとめて電極集電端子に接続するようにするため、隣合う集電リード間の距離を徐々に変更することが好ましい。

【0046】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明の技術的範囲がこれに限定されるものではない。なお、%とあるのは重量%である。

【0047】〔実施例1〕

(電極部形成シートの調製)活性炭粉末80%、ファーンブラック10%、結合剤としてPTFE10%にエタノールを加えて混練し、ロール圧延により幅100mm、厚さ0.2mmの長尺シートとし、130℃で2時間乾燥し、巻回してロール状の電極部形成シートとした。

【0048】(金属集電体シート)金属集電体シートとして、厚み0.1mm、幅850mmの純度99.99%以上の長尺のアルミニウム箔の巻回体を使用した。

【0049】アルミニウム箔を5m/minの速度で引出しながら、その表表面、裏表面上に、 $l=40\text{mm}$ づつの間隔をおいて配設された電極部形成シートの4ケのロールから、電極部形成シートを供給した。なお、電極部形成シートの供給される部分には、その上流に設置された4ケのスロットオリフィスコーターから導電性接着剤をそれぞれ100mm幅に、その間隔40mmおきに供給塗布した。また、導電性接着剤としては、カーボンブラック、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、水系溶媒を、20/3/77の割合の組成で混合したものを用い、これを10 $\mu\text{m}$ の厚みになるように塗布した。

【0050】この、電極部形成シート/導電性接着剤/金属集電体シート/導電性接着剤/電極部形成シートからなる積層体を、ロールプレスで10kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧接合し、電極体シートを形成した。

【0051】この電極体シートに、接圧カット方式のカ

ット手段を適用し、図4(a)に記載された形状に打ち抜いた。ここで $L=100\text{mm}$ 、 $L'=60\text{mm}$ 、 $h=30\text{mm}$ 、 $h'=20\text{mm}$ であった。それぞれ打ち抜きで形成された電極体は、巻取りロールの後ろに置かれたバットに供給され自動的に積層された。

【0052】(キャパシタの組み立て)この電極体のそれぞれ15枚づつを、正電極体および負電極体として、図5(b)に示すように、間にセパレータとして、105mm角、厚み0.15mmのプロピレン繊維性不織布をはさんで積層し、積層素子体を得た。これを、100℃で3時間乾燥した。

【0053】容器としては、高さ127mm、幅114mm、厚さ30mm、板厚1.5mmのアルミニウムケースを用い、封口蓋体として、正極集電端子および負極集電端子が絶縁固定されている幅114mm、厚さ30mm、板厚2mmのアルミニウム板を使用した。

【0054】積層素子体から引き出された15枚づつの集電リードを積層して、かしめてまとめた後、それぞれ正極集電端子および負極集電端子に溶接して接続した。

【0055】図5には図示されていない注液口から1モル/l濃度のテトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレータのプロピレンカーボネート溶液を注入し、積層素子体に含浸せしめ、アルミニウムの封口蓋体をアルミニウムの有底容器にレーザー溶接により溶接して密封し、積層型のキャパシタを得た。

【0056】このキャパシタの放電容量は1950F、および2.5Vで充電後100Aの定電流で0Vまで平均放電電圧から求めた平均放電出力は71Wであった。

【0057】

【発明の効果】本発明に従えば、大容量の電流を扱う、例えば角型構造または円筒型構造等の電気二重層キャパシタ等に使用するのに適した電気化学的蓄電素子用の電極体を連続的に量産する方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための工程を示す説明図

【図2】本発明を実施する装置の平面図

【図3】電極体シートの説明図

【図4】電極体シート上にカッター手段により電極体が形成された状態を示す説明図

【図5】角型構造の電気二重層キャパシタの組み立てを示す説明図

【符号の説明】

20 金属集電体

20A 金属集電体シート

21、21' 電極部形成シート巻回体

21(1)、21(2)、・・・・・・、21(n)

各電極部形成シート巻回体

22、22' 金属集電体シート上に供給される電極部形成シート

22(1)、21(2)、・・・・・・、21(n)

各電極部形成シート

23、23' 電極層

24 電極体シート

25、25' 正極電極体、負極電極体

30 セパレータ

33、33' 塗布装置

33(1)、33(2)、・・・・・・、33(n)

各塗布装置

34、34' 塗布層

34(1)、34(2)、・・・・・・、34(n)

各塗布層

40、40' 圧延ロール

45 カッター手段

50 積層素子体

52 正極集電リード

54 負極集電リード

60 金属ケース

65 金属封口蓋体

72 正極電極端子

74 負極電極端子

75 正極集電端子

77 負極集電端子

H 金属集電体シートの幅

L 帯状電極部形成シートの幅

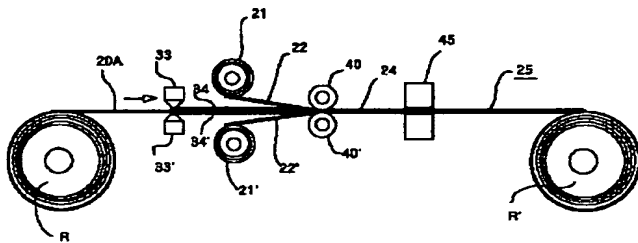
I 電極部形成シート間の距離

I' 集電リードを切り出さない部分の電極部形成シート間の距離

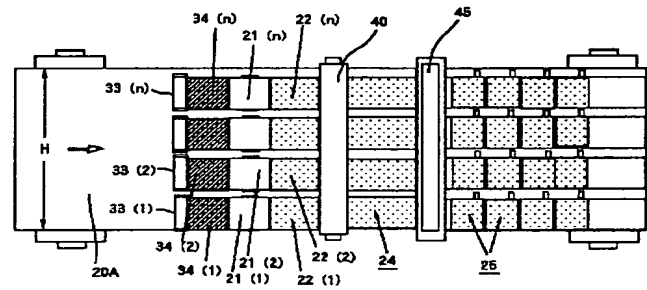
R 供給ロール

R' 巻取りロール

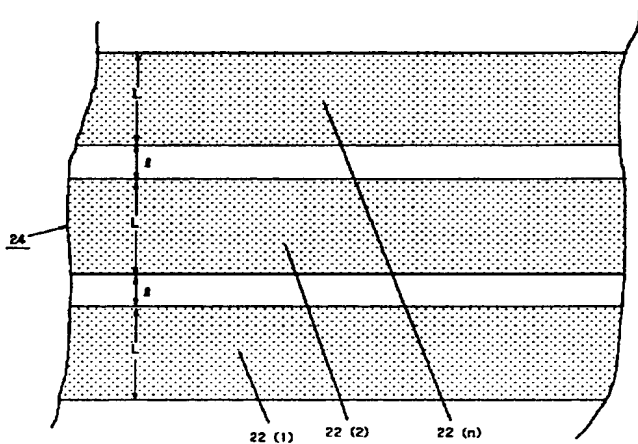
【図 1】



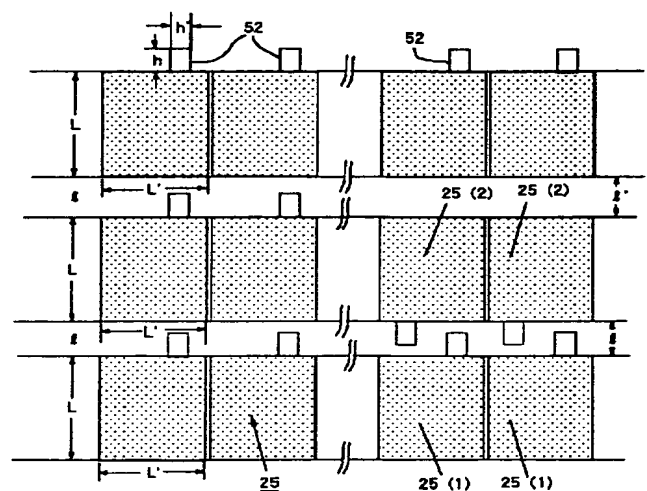
【図 2】



【図 3】



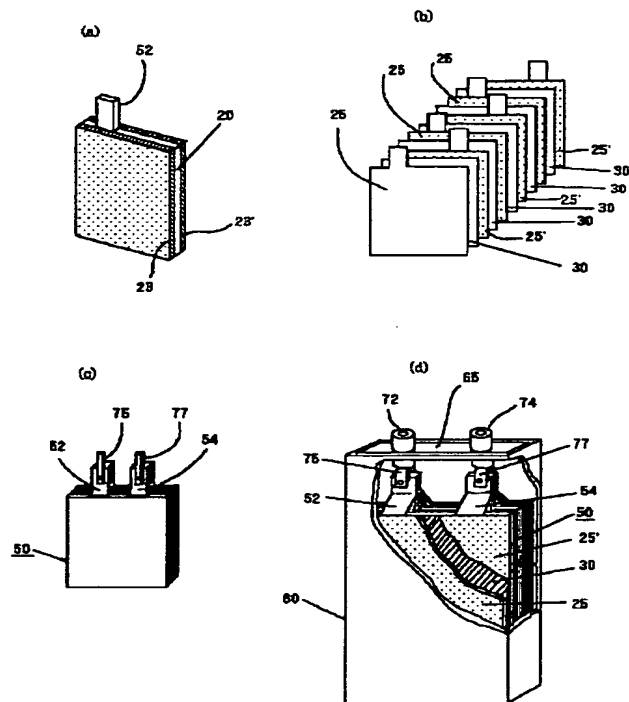
【図 4】



(a)

(b)

【図 5】



フロントページの続き

(72) 発明者 河里 健  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
 旭硝子株式会社内



JP-A 11-162787

(54) [TITLE OF THE INVENTION] METHOD OF PRODUCING  
ELECTROCHEMICAL CAPACITOR ELEMENT ELECTRODE BODY

(57) [ABSTRACT]

[OBJECT] To provide a method of continuously producing an electrode body suitable for use in, for example, a large capacity and high power electric double-layer capacitor.

[SOLVING MEANS] A broad and long metal current collector sheet is made to travel in a longitudinal direction, plural electrode part forming sheets are supplied to the surface of the current collector sheet in such a manner as to have a space larger than a current collector lead part between both sheets to bind the both with each other to thereby form an electrode body sheet and plural electrode bodies having an electrode part and a current collector lead part having each predetermined shape are formed from the electrode body sheet by punching or cutting.

[SCOPE OF CLAIMS FOR PATENT]

[Claim 1]

A method of producing an electrochemical capacitor element electrode body in which an electrode part using a carbon material having a large surface area as its main electrode material is formed into a layer form on a metal current collector sheet and a current collector lead part is formed from the part of said metal current collector sheet where no electrode part is formed, the method comprising: a step of allowing a broad and long electrochemical capacitor element to travel in a longitudinal direction; a step of supplying one, two, ..., n electrode part forming sheets molded into a band form in

advance onto the surface of said traveling current collector sheet in such a manner as to have a space larger than the current collector lead part between neighboring electrode part forming sheets to bind the both with each other to thereby form an electrode body sheet; and a step of forming plural electrode bodies having an electrode part and a current collector lead part having each predetermined shape from said electrode body sheet by punching or cutting.

[Claim 2]

A method according to Claim 1, wherein a conductive adhesive is applied in advance to the part of the metal current collector sheet to which part the electrode part forming sheet is to be supplied and bound.

[Claim 3]

A method according to Claim 1 or 2, wherein rolling treatment is carried out after the electrode part forming sheet is supplied onto the metal current collector sheet.

[Claim 4]

A method according to any one of Claims 1 to 3, wherein the electrode forming sheet is obtained by kneading and molding a carbon material having a specific surface area of 500 m<sup>2</sup>/g or more and polytetrafluoroethylene.

[Claim 5]

A method according to any one of Claims 1 to 4, wherein one, two, ..., n electrode part forming sheets are supplied onto each side of the metal current collector sheet.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[TECHNICAL FIELD PERTINENT TO THE INVENTION]

The present invention relates to technologies used to continuously produce an electrochemical capacitor element electrode body suitable for use in, for example, large capacity and high power electric double-layer capacitors.

[0002]

[CONVENTIONAL ART]

An attention has been recently focused on large capacity and high power electric double-layer capacitors to be intentionally applied to, for example, driving power sources for vehicles and these capacitors are being developed.

[0003]

As one of the structures of large electric double-layer capacitors suitable to use for large current discharge, an angular type structure is known as described in, for example, JP-A 4-154106, JP-A 7-264715, JP-A 7-307250, JP-A 7-272986 and JP-A 8-45793. This structure is formed in the following manner. Specifically, a positive electrode body 25 provided with electrode layers 23 and 23' made of a carbon material and formed on both sides of a usually rectangular metal current collector 20 as shown in Fig. 5(a) and with a positive current collector lead 25, and a negative electrode body 25' having the same structure as the positive electrode are alternately laminated such that a separator 30 is, as shown in Fig. 5(b) is disposed between the both, to form a laminate element assembly 50 from which current collector leads 52 and 54 are drawn out (Fig. 5(c)). Then, the positive electrode current collector lead 52 and the negative electrode current collector lead 54 are electrically connected to a positive electrode

(4)

current collector terminal 75 and a negative electrode current collector terminal 77 of a seal lid 65 provided with current collector terminals and electrode terminals respectively by caulking or welding. Then, the resulting laminate element assembly is received in an angular case with a bottom and impregnated with an electrolytic solution. The seal lid is then fitted in the angular casing to seal the casing (Fig. 5(d)).

[0004]

Also, as another structure of the large electric double-layer capacitors suitable to use for large current discharge, a cylindrical structure is known as described in, for example, JP-A 4-154106, JP-A 7-307250 and JP-A 8-45795. This structure is formed in the following manner. A pair of band electrodes, specifically, a band-shaped positive electrode body prepared by forming an electrode layer containing activated carbon as its main component on each side of a metal current collector and a band-shaped negative electrode body prepared by forming an electrode layer having the same structure on each side of a metal current collector are alternately laminated and coiled such that a band-shaped separator is interposed between both electrodes, to form a coiled element assembly. This element assembly is received in a bottomed cylindrical type metal case and then impregnated with an electrolytic solution. Current collector leads drawn from the positive and negative electrode bodies respectively are connected to each electrode terminal disposed on an insulating seal lid and the seal lid is fit to the metal case.

[0005]

As the electrode body used in the electric double-layer capacitor as

mentioned above, for example, the form shown in Fig. 5(b) is itself known. However, no method of mass-producing this electrode body continuously has been known.

[0006]

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

It is an object of the present invention to provide a method of mass-producing an electrochemical capacitor element electrode body suitable for use in, for example, an electric double-layer capacitor which handles large current and has an angular structure or cylindrical structure.

[0007]

[MEANS FOR SOLVING THE PROBLEM]

According to the present invention, there is provided a method of producing an electrochemical capacitor element electrode body in which an electrode part using a carbon material having a large surface area as its main electrode material is formed into a layer form on a metal current collector sheet and a current collector lead part is formed from the part of the metal current collector sheet where no electrode part is formed, the method comprising: a step of allowing a broad and long electrochemical capacitor element to travel in a longitudinal direction; a step of supplying one, two, ..., n electrode part forming sheets molded into a band form in advance onto the surface of the traveling current collector sheet in such a manner as to have a space larger than the current collector lead part between neighboring electrode part forming sheets to bind the both with each other to thereby form an electrode body sheet; and a step of forming plural electrode bodies having an electrode part and a current collector lead part having each

predetermined shape from the electrode body sheet by punching or cutting.

[0008]

#### [EMBODIMENTS OF THE INVENTION]

The present invention will be described in detail with reference to the drawings.

[0009]

Figs. 1 and 2 show a preferred embodiment of the present invention. Fig. 1 is an explanatory view of a process and Fig. 2 is a plan view of the process.

[0010]

#### (1) Metal Current Collector Sheet

First, a metal current collector sheet will be described.

[0011]

A metal current collector sheet 20A on which an electrode part using a carbon material as its main electrode material is formed is a broad and long metal sheet, which is, as shown in the drawing, uncoiled from the coiled body and made to travel in a longitudinal direction. Here, R represents a supply roll, and R' represents a winding roll.

[0012]

As the metal current collector sheet 20A, a foil of a metal such as silver, copper, aluminum, iron, stainless steel or their alloys which have good conductivity and extensibility is preferably used. An aluminum foil, copper foil, iron foil, stainless foil or their alloy foils are more preferable and an aluminum foil is most preferable.

[0013]

Description will be hereinafter furnished as to the metal current sheet of the

present invention, taking the case where the metal current collector sheet is an aluminum foil as an example: however, the case where other metal foils are used may be likewise handled according to the above case.

[0014]

As the aluminum foil used as the metal current collector sheet in the present invention, an aluminum foil having a purity of about 99.00 to 99.85% as prescribed in JIS H4160 may be used. A high-purity aluminum foil which is used as a polar material such as an electrolytic condenser as prescribed in JIS H4170 and has an aluminum purity of preferably 99.90% or more and more preferably 99.99% or more is more preferable.

[0015]

The thickness of the metal current collector sheet is preferably 6 to 200  $\mu\text{m}$  and more preferably 50 to 150  $\mu\text{m}$ .

[0016]

As the metal current collector sheet in the present invention, a broad and long one is used. A broader one is more preferable. The broad and long one is commercially available as a coiled body.

[0017]

The metal current collector sheet (hereinafter referred to simply as a metal sheet) 20A as shown in the drawing is a broad and long metal sheet. The metal sheet is uncoiled from a coiled body and made to travel in a longitudinal direction.

[0018]

In the present invention, 1, 2, ..., n band electrode part forming sheets 22 [22(1), 22(2), ..., 22(n)] which are molded into a band form in advance are

supplied onto the surface of the broad and long metal sheet 20A running in a longitudinal direction by drawing  $n$  sheets from the coiled bodies 21 [21(1), 21(2), ..., 21( $n$ )] and bound with the metal sheet to make an electrode body sheet 24. In Fig. 2, the case where  $n$  is 4 is shown.  $n$  is an integer from about 1 to 20 and preferably about 2 to 10.

[0019]

Each electrode part forming sheet has a width of  $L$  and is supplied onto the surface of the running metal current collector sheet in such a manner as to leave a space  $l$  larger than the current collector lead part between neighboring electrode forming sheets and bound with the current collector sheet to make an electrode body sheet 24.

[0020]

The resulting electrode sheet 24 has such a structure in which each electrode part forming sheet 22 [22(1), 22(2), ..., 22( $n$ )] is arranged such that a part  $l$  where no electrode part sheet is bound and a metal sheet is exposed is sandwiched between each sheet 22 as shown in Fig. 3. Specifically, the distance between the electrode part forming sheets is  $l$ .

[0021]

It is to be noted that in order to bind the both sheets satisfactorily, coaters 33 [33(1), 33(2), ..., 33( $n$ )] are arranged at the parts where the electrode part forming sheets 22 [22(1), 22(2), ..., 22( $n$ )] on the metal current collector sheet to form partial conductive adhesive coating layers 34 [34(1), 34(2), ..., 34( $n$ )] in advance. These coaters 33 [33(1), 33(2), ..., 33( $n$ )] are unnecessarily arranged independently and may be integrated as one apparatus insofar as it can form the conductive adhesive coating layer as such separated layers



34(1), 34(2), ..., 34(n) as shown in Fig. 2.

[0022]

The supplied electrode part forming sheet is laminated on the conductive adhesive layer. This laminated sheet is preferably rolled by mill rolls 40 and 40' to thereby form an electrode body sheet 24 in which the electrode part forming sheet is firmly stuck to the metal current collector sheet through the conductive adhesive layer.

[0023]

In this case, the surface of the metal current collector sheet is preferably subjected to surface roughing treatment (surface treatment) such as etching treatment to improve adhesiveness.

[0024]

In the present invention, the electrode part sheet is preferably applied to each side of the metal current collector sheet. As shown in Fig. 1, the electrode part sheet is supplied onto each side of the metal current collector sheet to thereby obtain an electrode body sheet with the electrode part forming sheets bound with each side thereof at once.

[0025]

Though depending on the situation, the following means may be adopted if there is some limitation to the structure of equipment.

[0026]

Specifically, first the broad and long metal current collector sheet is made to travel in a longitudinal direction and the electrode part forming sheet is supplied onto one surface of the running metal current collector sheet to bind both sheets with each other, thereby forming an electrode body sheet

with the electrode part forming sheet bound with one surface thereof as a coiled product and this first process is finished at the end of the above steps. Then, the electrode body sheet is uncoiled to treat the remainder surface in the same operation as above to thereby obtain an electrode body sheet with the electrode part forming sheets bound with each side thereof resultantly.

[0027]

## (2) Band Electrode Part Forming Sheet

As the band electrode part forming sheet used in the present invention, any material may be used without any particular limitation and the sheet may be formed by a known methods as described in, for example, U.S. Patent No. 3,288,641, JP-B 55-41015 and JP-A 61-26207. A more preferable method is described in JP-B 7-105316.

[0028]

Such an electrode part forming sheet is obtained, for example, in the following manner. Specifically, a carbon material powder (specific surface area: about 500 to 3500 m<sup>2</sup>/g) such as activated carbon and polyacene is used as a main component, to which are added conductive carbon such as carbon black and graphite carbon whisker and a binder such as polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), ethylene/tetrafluoroethylene copolymers, polychlorotrifluoroethylene and carboxymethyl cellulose. The mixture is kneaded in the presence of a liquid lubricant such as an alcohol, water, petroleum and white oil to obtain a viscous kneaded mixture, which is then rolled and/or extruded and then molded into a sheet form to obtain an electrode part forming sheet. It is preferable that this sheet article be further stretched in the direction of one

axis or in the directions of multi-axis.

[0029]

The thickness of the electrode part forming sheet that forms the electrode is preferably about 20  $\mu\text{m}$  to 2.0 mm and preferably about 100  $\mu\text{m}$  to 1.0 mm when large current is handled, though no particular limitation is imposed on it.

[0030]

The width L of the final band electrode part forming sheet is determined in accordance with the shape of the intended capacitor, for example, the size of an angular structure capacitor or cylindrical type capacitor and is usually about 10 to 250 mm and preferably about 20 to 100 mm.

[0031]

The electrode part forming sheet obtained in the above manner is finally is made into a roll-like coiled body having a desired width and stored until it is used.

[0032]

### (3) Conductive Adhesive

In the present invention, as already described, it is preferable to use a conductive adhesive for the purpose of combining the electrode part forming sheet firmly with the metal current collector sheet.

[0033]

The conductive adhesive is an adhesive containing a conductive filler. As the conductive filler, a carbon type powder such as carbon black, graphite carbon whisker and a metal powder such as a silver powder, copper powder and aluminum powder are used. A carbon type powder is more preferable

in consideration of solvent resistance to the solvent to be used as the electrolytic solution.

[0034]

Various resins may be used as the adhesive resin component. Preferable examples of the conductive filler include polyvinyl acetates (PVAc), polyacrylates, ethylene/vinyl acetate copolymer resins (EVA), ionomer resins, polyvinyl alcohols (PVA), polyvinylbutyrals, nitrocellulose, styrene butadiene rubber (SBR), butadieneacrylonitrile rubber (NBR), neoprene (polychloroprene) rubber (CR), phenol resins, melamine resins, polyurethane resins, urea resins, polyimide resins and polyamideimide resins.

[0035]

One or two or more solvents selected from aqueous solvents such as water and methanol, ethanol, IPA, butanol, trichloroethylene, DMF, ethyl ether, acetone, methyl ethyl ketone, MEK, MIBK, toluene, xylene, ethyl acetate, methyl cellosolve, ethyl cellosolve and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) are added to the adhesive resin component as required to dissolve or emulsify the resin component upon use.

[0036]

In the case of resins having a relatively low melting point such as EVA, PVAC, polyethylene, polypropylene, polyamide, rosin ester and paraffin wax, it is possible to use them as heat-melt type adhesives (so-called hot-melt adhesives) without using any solvent.

[0037]

The amount of the conductive adhesive to be compounded is properly selected according to the object and is usually 0.05 to 3000 parts by weight

based on 100 parts by weight of the resin in the case of the conductive filler. The amount of the solvent is about 0 to 200 parts by weight based on 100 parts by weight of the resin. Also, the thickness of the adhesive layer is about 0.1 to 100  $\mu\text{m}$ .

[0038]

Various known coaters may be used as the coaters 33 for applying the conductive adhesive to the metal current collector sheet. A T-die type is shown in the drawing. Besides this T-die type, various types such as a slot orifice coater, beads coater, positive rotation roll coater, reverse roll coater, squeeze roll coater, pickup roll coater, direct gravure roll coater, kiss roll coater, dip roll coater, air doctor coater, knife over roll coater, rod coater, screen coater and further a coater using a spray nozzle may be used. A preferable type is selected corresponding to, for example, the viscosity, coating temperature, installed position and desired coating thickness of the conductive adhesive.

[0039]

After the conductive adhesive is applied and/or after the electrode body sheet is formed, the coating layer is dried by infrared-ray drying, air band drying or air-box type drying, whereby the solvent in the coating layer can be removed.

[0040]

#### (4) Formation of Electrode Body

The electrode body sheet 24 is treated by a cutter means 45 shown in Fig. 2 to form plural electrode bodies having an electrode part and a current collector lead part having each predetermined shape from the electrode body

sheet by punching or cutting. A clearance cutter system and a contact pressure system may be applied as the cutter means, although the cutter means is not particularly predetermined.

[0041]

Fig. 4 shows the situation where a rectangular electrode body 25 suitable for the formation of an angular type capacitor laminate element assembly shown in Fig. 5(a) is formed.

[0042]

Specifically, the rectangular electrode layer ( $L \times L'$ ) part shown in Fig. 4 is formed from the part of the electrode body sheet 24 shown in Fig. 3 which part is bound with the electrode forming sheets 22 [22(1), 22(2), ..., 22(n)] having a width of  $L$  by cutting or punching and the rectangular current collector lead 52 ( $h \times h'$ ) part is formed from the metal current collector sheet which has a width of  $l$  and with which no carbon material is bound, by cutting or punching, to thereby form plural electrode bodies 25 provided with the electrode layer and current collector lead each having the above predetermined from resultantly.

[0043]

To explain how to cut out the current collector lead, the following method may be used besides the method shown in Fig. 4(a): plural current collector leads for the electrode layers [25(1) and 25(2)] which are facing each other through the part from which a metal current collector sheet is exposed from the exposed part as shown in Fig. 4(b). In this case, the parts where no current collector lead is cut out and the metal current collector sheet is exposed are left. However, it is, of course, unnecessary to make the width  $l'$

of this part larger than the current collector lead and the width  $l'$  may be almost zero.

[0044]

According to the present invention, the band electrode body suitable for the formation of the cylindrical capacitor coiled element assembly is also formed in the same manner as above.

[0045]

In the case of the band electrode body used in the coiled element assembly, the current collector lead part is preferably formed in plural and it is also preferable to gradually change the distances between neighboring current collector leads to take out the current collector leads from almost the same phase to cope with the situation where the inside diameter and outside diameter of the coiled element assembly differ from each other and to connect these current collector leads collectively with electrode current collector terminals.

[0046]

[EXAMPLES]

The present invention will be described in detail by way of examples, which are, however, intended to be limiting of the technical scope of the present invention. In the following examples, all designations of % indicate weight percentage (wt.%).

[0047]

[Example 1]

(Preparation of the electrode part forming sheet)

Ethanol was added to 80% of an activate carbon powder, 10% of furnace

black and 10% of PTFE as a binder. The mixture was kneaded and rolled into a long sheet having a width of 100 mm and a thickness of 0.2 mm. The sheet was dried at 130°C for 2 hours and then coiled to form a roll-like electrode part forming sheet.

[0048]

(Metal current collector sheet)

As the metal current collector sheet, a coiled body of a long aluminum foil having a thickness of 0.1 mm, a width of 850 mm and a purity of 99.99% or more was used.

[0049]

The electrode part forming sheets were supplied from four rolls of the electrode part forming sheet arranged at intervals  $l$  (40 mm) to the front and back sides of the aluminum foil drawn out at a rate of 5 m/min. Conductive adhesives each having a width of 100 mm were supplied and applied to the parts where the electrode part forming sheets were supplied, from four slot orifice coaters located upstream of these parts at intervals,  $l = 40$  mm. Also, as the conductive adhesive, one prepared by mixing carbon black, polyvinyl acetate (PVAc) and an aqueous solvent in a ratio of 20/3/77 was used and applied in a thickness of 10  $\mu\text{m}$ .

[0050]

This laminate having the structure: electrode part forming sheet/conductive adhesive/metal current collector sheet/conductive adhesive/electrode part forming sheet, was treated by a roll press under a pressure of 10 kg/cm<sup>2</sup> to bind these sheets to form an electrode body sheet.

[0051]



A contact-pressure cutting system cutting means was applied to this electrode body sheet to form an electrode body sheet having the shape shown in Fig. 4(a) by punching. Here,  $L$  is 100 mm,  $L'$  is 60 mm,  $h$  is 30 mm and  $h'$  is 20 mm. Each electrode body formed by punching was supplied onto a bat placed behind the coiling roll and laminated automatically.

[0052]

(Fabrication of capacitor)

Positive electrode bodies and negative electrode bodies which were respectively constituted of 15 electrode bodies that were the electrodes obtained above were laminated together with a separator made of a 105-square-mm and 0.15-mm-thick fibrous nonwoven fabric interposed between both electrodes as shown in Fig. 5(b) to obtain a laminate element assembly, which was then dried at 100°C for 3 hours.

[0053]

As the container, a 127-mm-high, 114-mm-wide and 30-mm-thick casing made of aluminum having a thickness of 1.5 mm was used and as its lid, a 114-mm-wide and 30-mm-thick plate which was made of aluminum having a thickness of 2 mm and provided with a positive electrode current collector terminal and a negative electrode current collector terminal which were insulated and secured thereto was used.

[0054]

Each group of 15 current collector leads drawn from the laminate element assembly was laminated and caulked to unite each group, which was then connected to the positive current collector terminal and the negative current

collector terminal respectively by welding.

[0055]

A propylene carbonate solution containing 1 mol/l of tetraethylphosphonium tetrafluoroborate was injected from a liquid injecting port (not shown in Fig. 5) to impregnate the laminate element assembly with the solution. The aluminum seal lid was welded by laser welding to the aluminum container with a bottom to seal the container, thereby obtaining a laminate type capacitor.

[0056]

This capacitor had the characteristics that the discharge capacity was 1950 F and the average discharge power found from an average discharge voltage when operated at a constant current of 100 A since the capacitor was charged at 2.5 V until the voltage was 0 V was 71 W.

[0057]

#### [EFFECT OF THE INVENTION]

According to the present invention, a method of continuously mass-producing an electrochemical capacitor element electrode body suitable for use in, for example, an electric double-layer capacitor which handles large current and has an angular structure or cylindrical structure is provided.

#### [BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

[Fig. 1] An explanatory view showing a process for practicing the present invention.

[Fig. 2] A plan view of an apparatus for practicing the present invention.

[Fig. 3] An explanatory view of an electrode body sheet.

[Fig. 4] An explanatory view showing the situation where an electrode body is formed on an electrode body sheet by a cutter means.

[Fig. 5] An explanatory view showing the fabrication of an electric double-layer capacitor having an angular structure.

[EXPLANATION OF SYMBOLS]

20 Metal current collector

20A Metal current collector sheet

21, 21' Coiled body of electrode part forming sheet

21(1), 21(2), ..., 21(n) Each coiled body of electrode forming sheet

22, 22' Electrode part forming sheet supplied onto surface of metal current collector sheet

22(1), 21(2), ..., 21(n) Each electrode part forming sheet

23, 23' Electrode layer

24 Electrode body sheet

25, 25' Positive electrode body, negative electrode body

30 Separator

33, 33' Coater

33(1), 33(2), ..., 33(n) Each coater

34, 34' Coating layer

34(1), 34(2), ..., 34(n) Each coating layer

40, 40' Mill roll

45 Cutter means

50 Laminate element assembly

52 Positive current collector lead

54 Negative electrode current collector lead

60 Metal case

65 Metal seal lid

72 Positive electrode terminal

74 Negative electrode terminal

75 Positive electrode current collector terminal

77 Negative electrode current collector terminal

H Width of metal current collector sheet

L Width of band electrode part forming sheet

l Distance between electrode part forming sheets

l' Distance between electrode part forming sheets at part where current collector lead is not cut out

R Supply roll

R' Winding roll

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**